

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : A62D 3/00</p>		A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/43014</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. November 1997 (20.11.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02211</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 30. April 1997 (30.04.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 19 236.6 13. Mai 1996 (13.05.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT (DE/DE); D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): KOCH, Rainhard [DE/DE]; Rybnikerstrasse 12, D-51065 Köln (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: DEGRADATION OF BIODEGRADABLE POLYESTER AMIDES WITH ENZYMES</p> <p>(54) Bezeichnung: ABBAU VON BIOLOGISCH ABBAUBAREN POLYESTERAMIDEN MIT ENZYmen</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A process for the enzymatic degradation of polyester amides, in which the polyester amides are mixed with enzymes selected from the group of esterases, lipases and proteases in an aqueous solution which may be buffered.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Verfahren zum enzymatischen Abbau von Polyesteramiden, wobei die Polyesteramide in einer wässrigen Lösung, die gepuffert sein kann, mit Enzymen, ausgewählt aus der Gruppe der Esterasen, Lipasen und Proteasen, versetzt werden.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Oesterreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuzeeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Abbau von biologisch abbaubaren Polyesteramiden mit Enzymen

5 Die Erfindung betrifft den vollständigen Abbau von Formkörpern, Flächengebilden oder Schäumen aus Polyesteramiden mit Enzymen.

Vollständig biologisch abbaubare und kompostierbare Werkstoffe gewinnen zunehmend an Bedeutung. In den letzten Jahren ist eine Vielzahl derartiger Polymere mit dem Ziel entwickelt worden, einen Kunststoff verfügbar zu haben, der durch Kompostierung verwertet werden kann. Zur gleichen Zeit sind verschiedene 10 Verordnungen und Normen erlassen worden, die den Zugang derartiger Materialien zur Kompostierung regeln bzw. die schadlose Kompostierbarkeit nachzuweisen vermögen (z.B. DIN-Norm 54 900). Unter biologischem Abbau wird in diesem Zusammenhang immer verstanden, daß die so bezeichneten Materialien in Gegenwart von Mikroorganismen durch diese vollständig zu Kohlendioxid und Biomasse 15 verstoffwechselt werden.

Von Polyesteramiden ist bekannt, daß sie einem biologischen Abbau unterliegen können (J. Appl. Polym. Sci., 1979, 1701-1711, US-P 4 343 931, US-P 4 529 792, JP 79 119 593, JP 79 119 594). Aus EP-A 641 817 sind Polyesteramide bekannt, die einfach produziert werden können und zudem vollständig biologisch abbaubar 20 sind.

Von einigen Kunststoffen ist bekannt, daß deren Abbaubarkeit nicht nur durch das Wachstum von Mikroorganismen auf dem Polymer nachzuweisen ist, sondern auch mit Hilfe von Enzymen detektiert werden kann. Dabei wird das Prüfmaterial mit geeigneten Enzymen inkubiert und die Abbauprodukte werden analysiert (JP 25 56 022 324, DE-OS 2 632 007, Polymer Degradation and Stability, 1992, 241-248).

Es wurde gefunden, daß Polyesteramide mit Hilfe von Enzymen abgebaut werden können. Der gefundene Effekt geht jedoch weit über einen enzymatischen Abbau zum Nachweis einer prinzipiellen biologischen Abbaubarkeit hinaus. Es wurde überraschenderweise gefunden, daß ausgewählte Enzyme in der Lage sind, Polyesteramide vollständig zu hydrolysieren. Dabei wird das Molekulargewicht des Polymers so weit reduziert, daß daraus hergestellte Produkte vollständig aufgelöst werden. Der enzymatische Abbau gelingt ohne eine aufwendige Pufferung der 30

enzymhaltigen Lösung. Inkubiert man dagegen reine Polyester mit den sie abbauenden Enzymen, so kommt es wegen der Freisetzung saurer Gruppen zu einer starken Ansäuerung. Hält man den pH-Wert nicht durch Pufferung oder Zusatz von Lauge konstant, so kommt der Abbau bald zum Stillstand, da die meisten Esterasen und Lipasen bei niedrigen pH-Werten nicht mehr aktiv sind.

5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum enzymatischen Abbau von Polyesteramiden, wobei die Polyesteramide in einer wäßrigen Lösung, die gepuffert sein kann, mit Enzymen ausgewählt aus der Gruppe der Esterasen, Lipasen und Proteasen behandelt werden.

10 Als Enzyme, die die Polyesteramide abbauen, sind prinzipiell all jene einsetzbar, die die im Polymer enthaltenen Ester- und Amidbindungen spalten können.

Der Abbau wird in einer wässrigen Lösung durchgeführt, die gepuffert sein kann. Der pH- Wert kann zwischen 3 und 11 liegen, bevorzugt liegt er zwischen 5 und 9 und besonders bevorzugt zwischen 7 und 8.

15 Folgende Puffer sind beispielsweise erfundungsgemäß einsetzbar: Citrat, Acetat, Phosphat, Formiat, Carbonat, Tris-hydroxymethylaminomethan, Triethanolamin, Imidazol, Oxalat, Tartrat, Fumarat, Maleinat, Phthalat, Succinat, Ethyldiamin sowie Gemische mehrerer von ihnen. Bevorzugt werden Acetat, Phosphat und Citrat als Puffer eingesetzt.

20 Die Temperatur, bei der der enzymatische Abbau durchgeführt wird, kann zwischen 10 und 90°C liegen, bevorzugt liegt sie zwischen 20 und 70°C und besonders bevorzugt zwischen 30 und 50°C.

Das Verfahren kann auf verschiedene Weise durchgeführt werden:

25 Das Polymer wird der wässrigen Enzym-enthaltenden Lösung zugesetzt. Das biologisch abbaubare Polymer kann als Film, Folie oder Granulat zugesetzt werden. Formkörper können als Ganzes oder zerkleinert zugesetzt werden. Beschichtete oder verklebte Materialien oder Materialien, bei denen mit biologisch abbaubaren Polymeren Beschichtungen aufgetragen wurden oder Verklebungen erzeugt wurden, wie beispielsweise Papier oder Pappe sowie beschichtetes Papier

oder Pappe, können als Ganzes oder zerkleinert der enzymhaltigen Lösung zugesetzt werden.

Weiter kann man die wässrige enzymhaltige Lösung durch Aufsprühen auf die abzubauende Beschichtung oder den abzubauenden Formkörper auftragen.

- 5 Als Enzyme können Lipasen, Esterasen oder Proteasen eingesetzt werden. Bevorzugt stammen die Proteasen aus Bakterien der Gattung *Bacillus*, besonders bevorzugt eignen sich Proteasen der Organismen *Bacillus alcalophilus* und *Bacillus licheniformis*. Diese Proteasen sind allgemein zugänglich und im Handel erhältlich (vgl. Beispiele).
- 10 Geeignete Mikroorganismen zur Herstellung der erfindungsgemäß geeigneten Enzyme können nach den üblichen Methoden der Mikrobiologie isoliert werden, z.B. durch Anzucht auf übliche Nährmedien und Prüfung der Abbauaktivität. Die Isolierung und Reinigung der Enzyme erfolgt ebenfalls nach den üblichen Methoden (Manual of Methods for General Bacteriology, ASM, Washington 1981).

Die verwendeten Polyesteramide haben bevorzugt Esteranteile zwischen 35 und 70 %, insbesondere 35 bis 60 Gew.%, enthaltend aliphatische Dialkohole mit einer Kettenlänge von C₂-C₁₂, bevorzugt C₂-C₆, aliphatische Dicarbonsäuren oder deren Ester mit einer Kettenlänge von C₂-C₁₂, bevorzugt C₂-C₆, Aminocarbonsäuren oder deren Ester mit einer Kettenlänge von C₁-C₁₂, bevorzugt C₄-C₆ bzw. cyclischen Lactamen mit einer Ringgröße von C₅ bis C₁₂, bevorzugt C₆-C₁₁ bzw. einem 1:1-Salz aus aliphatischer Dicarbonsäure und aliphatischem Diamin mit einer Kettenlänge von C₄-C₁₂, bevorzugt C₄-C₆, mit gegebenenfalls 0,01 bis 5 Gew.%, bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.% an Verzweiger. Sie haben einen Schmelzpunkt von mehr als 75°C und ein mittleres Molekulargewicht $M_w > 30\,000$.

25 Die Monomere können aus folgenden Gruppen stammen

Dialkohole wie Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol u.a.

und/oder

Dicarbonsäure wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure u.a. auch in Form ihrer jeweiligen Ester (Methyl-, Ethyl- usw.)

und/oder

Hydroxycarbonsäuren und Lactone wie Caprolacton u.a.

5 und/oder

Aminoalkohole wie Ethanolamin, Propanolamin usw.

und/oder

cyclische Lactame wie ϵ -Caprolactam oder Laurinlactam usw.

und/oder

10 ω -Aminocarbonsäuren wie Aminocapronsäure usw.

und/oder

Mischungen (1:1 Salze) aus Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Bernsteinsäure usw. und Diaminen wie Hexamethylenediamin, Diaminobutan usw.

15 Ebenso können sowohl hydroxyl- oder säureterminierte Polyester mit Molekulargewichten zwischen 300 und 10 000 als esterbildende Komponente eingesetzt werden.

Die Polyesteramide haben vorzugsweise als cyclisches Lactam Caprolactam und als esterbildende Komponenten 1,4-Butandiol und Adipinsäure.

20 Die Polyesteramide können aus dem 1:1 Salz aus aliphatischer Dicarbonsäure und aliphatischem Diamin, vorzugsweise dem „AH-Salz“ aus Adipinsäure und 1,6-Hexamethylenediamin hergestellt werden.

Bevorzugte Polyesteramide enthalten als Aminocarbonsäurebaustein die 6-Aminohexansäure.

Die Synthese der Polyesteramide kann sowohl nach der "Polyamidmethode" durch stöchiometrisches Mischen der Ausgangskomponenten gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser und anschließendes Entfernen von Wasser aus dem Reaktionsgemisch als auch nach der "Polyestermethode" durch Zugabe eines Überschusses an Diol mit Veresterung der Säuregruppen und nachfolgender Umesterung bzw. Ummannierung dieser Ester erfolgen. In diesem zweiten Fall wird neben Wasser auch der Überschuß an Glykol wieder abdestilliert.

Die erfindungsgemäßen Polyesteramide können weiterhin 0,1 bis 5 Gew.%, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.% an Verzweigern enthalten. Diese Verzweiger können z.B. trifunktionelle Alkohole wie Trimethylolpropan oder Glycerin, tetrafunktionelle Alkohole wie Pentaerythrit, trifunktionelle Carbonsäuren wie Citronensäure sein.

Die erfindungsgemäßen Polyesteramide können gegebenenfalls mit üblichen Additiven wie beispielsweise Weichmachern, Schlagzähmodifikatoren, Flammeschutzmitteln, Hydrophobierungsmitteln, Nukleierungsmitteln und/oder anderen Mitteln ausgerüstet werden. Die erfindungsgemäßen thermoplastisch verarbeitbaren Polyesteramide können alleine oder mit den genannten Additiven versetzt, mit üblichen Füllstoffen gefüllt werden.

Folgende Nutzungen der Kombination von Polyesteramiden oder polyesteramid-haltigen Materialien (= PEA) mit den sie abbauenden Enzymen sind erfindungsgemäß:

- Einschluß von Chemikalien, Wirkstoffen, Hilfsmitteln, Enzymen, Mikroorganismen in PEA und deren gezielte Freisetzung durch den Zusatz von Enzymen
- Einsatz von PEA als Kleber oder Binder zum Herstellen von Verbundmaterialien oder Formteilen aus nicht formbaren Materialien mit dem Ziel, diese durch Zusatz von geeigneten Enzymen wieder aufzulösen
- Einsatz von Formkörpern, Flächengebilden oder Schäumen mit dem Ziel, diese durch eine Vorbehandlung mit Enzymen so weit abzubauen, daß sie nach Nutzung als Abfall über eine Kläranlage entsorgt werden können oder das Volumen des Abfalls reduziert wird.

- Herstellung von Formkörpern oder Flächengebilden, die durch den Zusatz geeigneter Enzyme gezielt porenhaltig gemacht werden können
 - Herstellung von Fasern, Geweben, Textilien aus PEA, die durch den Einsatz von Enzymen aufgelöst oder in ihrem Volumen reduziert werden
- 5
- Einsatz von Enzymen zum Abbau von PEA mit dem Ziel, daraus wässrige Dispersionen herzustellen
 - Selektive Entfernung von Beschichtungen, Überzügen, Hüllen aus PEA mit Hilfe von Enzymen
- 10
- Herstellung von Oligomeren aus PEA mit Hilfe von Enzymen
 - Herstellung von Verpackungen aus PEA jeder Art mit dem Ziel, das Verpackte zu behandeln und nach der Behandlung durch Zusatz von Enzymen wieder freizusetzen
- 15
- Auflösen von Hygiene bags (Ostomy-Bags) für künstliche Darmausgänge mit Hilfe von Enzymen

BeispielBeispiel 1

0,3 g einer dünnen Blasfolie wurden zu 200 ml Puffer (50 mM·Kalium-Phosphat, pH 8,0, 0,02 % Na-Azid) gegeben. Anschließend wurden Enzyme in unterschiedlichen Mengen zugesetzt. Die Proben wurden unter Schütteln bei 220 rpm und 37°C für 20 Stunden inkubiert. Nach der Inkubation wurden die Lösungen über einen Filter (Porenweite 2 x 2 mm) gegeben und die durchlaufende Flüssigkeit über eine Saugflasche abgesaugt. Der Rückstand im Filter wurde bei 90°C getrocknet und anschließend gewogen. Der Abbau der Folie wurde über den Gewichtsverlust bestimmt.

Tab.: 1. Abbau von Folien aus Polyesteramid mit Enzymen

	Ansatz	Organismus	Enzymmenge (v/v)	pH nach Inkub.	Gewichtsverlust (%)
	Folie + Puffer ohne Enzym		0	7,93	2
15	Folie + Puffer + Opticlean	Bac.alcalophilus ¹⁾	1 %	7,64	53
	Folie + Puffer + Opticlean	Bac.alcalophilus ¹⁾	5 %	7,59	55
	Folie + Puffer + Protease	Bac. licheniformis ¹⁾	1 %	7,51	71
	Folie + Puffer + Protease	Bac. licheniformis ¹⁾	5 %	7,35	91
	Folie + Puffer + Esperase	Bacillus spec. ²⁾	1 %	7,66	47
	Folie + Puffer + Esperase	Bacillus spec. ²⁾	5 %	7,65	34
20	Folie + Puffer + Alkalase	Bac. licheniformis ²⁾	1 %	7,53	75
	Folie + Puffer + Alkalase	Bac. licheniformis ²⁾	5 %	7,35	89

¹⁾ Handelsprodukt der Fa. Solvay Deutschland

²⁾ Handelsprodukt der Fa. Novo Nordisk, Dänemark

Wie aus der obigen Tabelle ersichtlich wurde ein nahezu vollständiger Folienabbau erreicht.

Patentansprüche

1. Verfahren zum enzymatischen Abbau von Polyesteramiden, wobei die Polyesteramide in einer wäßrigen Lösung, die gepuffert sein kann, mit Enzymen, ausgewählt aus der Gruppe der Esterasen, Lipasen und Proteasen, versetzt werden.
5
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der pH-Wert der Lösung zwischen 3 und 11 liegt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Temperatur zwischen 10 und 90°C liegt.
10
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Proteasen aus Bakterien der Gattung *Bacillus* stammen.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, wobei die Proteasen der Organismen *Bacillus alcalophilus* und *Bacillus licheniformis* verwendet werden.
15
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Polyesteramide aus aliphatischen C₂-C₁₂-Dialkoholen, C₂-C₁₂-aliphatische Dicarbonsäuren und/oder Amino-C₁-C₁₂-carbonsäuren und/oder cyclischen Lactamen mit einer Ringgröße von C₅ bis C₁₂ oder einem 1:1-Salz aus aliphatischer C₄-C₁₂-Dicarbonsäure und aliphatischem C₄-C₆-Diamin aufgebaut sind.
20
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Esteranteil 35 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/02211

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A62D3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A62D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 7943 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 79-78352B XP002034329 & JP 54 119 595 A (AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY), 17 September 1979 see abstract</p> <p>---</p>	1
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 7943 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 79-78350B XP002034330 & JP 54 119 593 A (AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY), 17 September 1979 cited in the application see abstract</p> <p>---</p> <p>-/-</p>	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

3 July 1997

Date of mailing of the international search report

16.07.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Dalkafouki, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/02211

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9427 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class B04, AN 94-220500 XP002034331 & JP 06 153 941 A (NAGASE SANGYO KK), 3 June 1994 see abstract</p> <p>---</p>	1-7
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 011, 26 December 1995 & JP 07 194371 A (NAGASE & CO LTD), 1 August 1995, see abstract</p> <p>-----</p>	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02211

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 A62D3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 A62D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGEGEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 7943 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 79-78352B XP002034329 & JP 54 119 595 A (AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY), 17.September 1979 siehe Zusammenfassung --- DATABASE WPI Section Ch, Week 7943 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 79-78350B XP002034330 & JP 54 119 593 A (AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY), 17.September 1979 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung --- - / -	1
X		1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 3.Juli 1997	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 16.07.97
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Dalkafouki, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern	ales Aktenzeichen
PCT/EP 97/02211	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9427 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class B04, AN 94-220500 XP002034331 & JP 06 153 941 A (NAGASE SANGYO KK), 3.Juni 1994 siehe Zusammenfassung</p> <p>---</p>	1-7
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 011, 26.Dezember 1995 & JP 07 194371 A (NAGASE & CO LTD), 1.August 1995, siehe Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	1-7